

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-119434

(43) 公開日 平成11年(1999) 4 月30日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 F 7/039

6 0 1

G 0 3 F 7/039

6 0 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平9-277570

(22) 出願日 平成9年(1997)10月9日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72) 発明者 武智 敏

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 羽入 勇

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びレジストパターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 高解像性及び高感度に加えてドライエッチング耐性を向上させることのできる低コストの化学増幅型レジスト材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 脂環式炭化水素を含む保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有する第1のモノマー単位と、ラクトン構造を有する第2のモノマー単位と、前記第1のモノマー単位の保護基とは異なる保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有する第3のモノマー単位との共重合により形成されたものであり、その際、前記第2のモノマー単位が10～35モル%の範囲で含まれる酸感応性3成分共重合体及び放射線露光により酸を発生する酸発生剤を含んでなるように構成する。

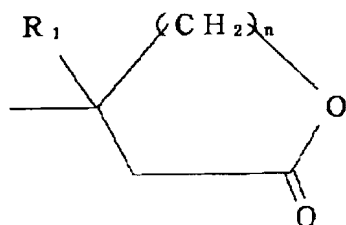
1

2

【特許請求の範囲】

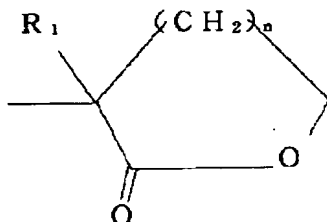
【請求項 1】 脂環式炭化水素を含む保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造を有する第 1 のモノマー単位と、ラクトン構造を有する第 2 のモノマー単位と、前記第 1 のモノマー単位の保護基とは異なる保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造を有する第 3 のモノマー単位との共重合により形成されたものであり、その際、前記第 2 のモノマー単位が、当該共重合体の全量を基準にして 10～35 モル%の範囲で含まれる酸感応性 3 成分共重合体、及び放射線露光により酸を発生する酸発生剤を含んでなることを特徴とする化学増幅型レジスト材料。

【請求項 2】 前記第 1 のモノマー単位に含まれる保護*



(I)

【化 2】



(II)

(上式において、

R₁は、水素原子を表すかもしくは置換もしくは非置換の、1～4 個の炭素原子を有している炭化水素基を表し、そして n は 1～4 の整数である) により表される、請求項 1 又は 2 に記載の化学増幅型レジスト材料。

【請求項 4】 前記第 3 のモノマー単位に含まれる保護基が t-ブチル基である、請求項 1、2 又は 3 に記載の化学増幅型レジスト材料。

*基の脂環式炭化水素が、下記の群：

- (1) アダマンタン及びその誘導体
- (2) ノルボルナン及びその誘導体
- (3) パーヒドロアントラセン及びその誘導体
- (4) パーヒドロナフタレン及びその誘導体
- (5) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン及びその誘導体

- (6) シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、ビスシクロヘキサン及びその誘導体

- (7) スピロ [4, 4] ノナン及びその誘導体

- (8) スピロ [4, 5] デカン及びその誘導体

から選ばれた 1 員に由来するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の化学増幅型レジスト材料。

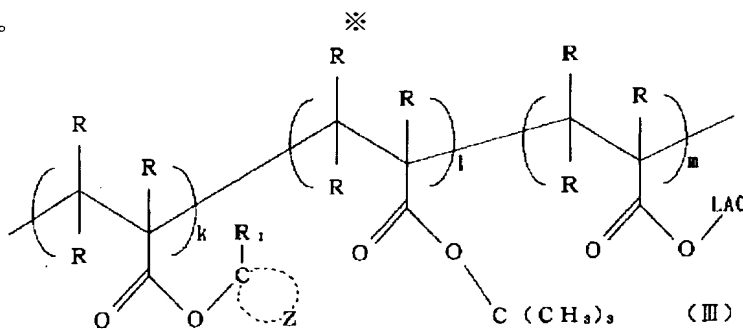
【請求項 3】 前記第 2 のモノマー単位に含まれるラクトン構造が、次式 (I) 又は (II) :

【化 1】

※【請求項 5】 前記モノマー単位に含まれるアルカリ可溶性基が、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、イミド基又はフェノール基である、請求項 1、2、3 又は 4 に記載の化学増幅型レジスト材料。

【請求項 6】 前記酸感応性 3 成分共重合体が、次式 (III) :

【化 3】



(III)

(上式において、

Rは、同一もしくは異なってもよく、水素原子、ハ

ロゲン原子又は置換もしくは非置換の、1～4 個の炭素原子を有している炭化水素基を表し、

4

*LACは、次式 (I) 又は (II) により表されるラク
トン構造:

【化4】



【化5】



20※可溶性とならしめる構造を有する第3のモノマー単位との共重合により形成されたものであり、その際、前記第2のモノマー単位が、当該共重合体の全量を基準にして10～35モル%の範囲で含まれる酸感応性3成分共重合体、及び放射線露光により酸を発生する酸発生剤を含む化学増幅型レジスト材料を被処理基板上に塗布してレジスト膜を形成し、

前記被処理基板上のレジスト膜を前記酸発生剤からの酸の発生を惹起し得る放射線に選択的に露光し、そして前記露光工程において形成された潜像を現像すること、を含んでなることを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【請求項 8】 前記酸感応性 3 成分共重合体が、次式 (III) :

【化6】



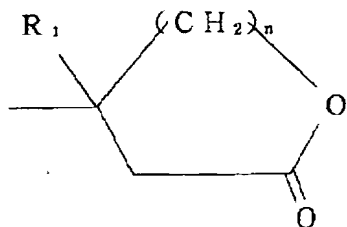
Zは、記載の炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表し、

LACは、次式 (I) 又は (II) により表されるラク
トン構造:

【化 7】

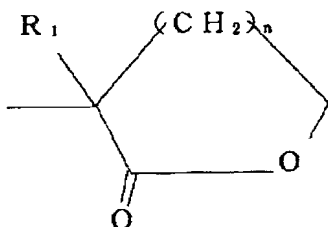
5

6



(I)

【化8】



(II)

を表し、ここで、R₁は、水素原子を表すかしくは置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している炭化水素基を表し、そしてnは1～4の整数であり、そしてk、l及びmは、それぞれ、当該酸感応性3成分共重合体を構成するモノマー単位の数でありかつそれらの比k:l:mは、モル比で表して、45～75:15～40:10～35である)により表される、請求項7に記載のレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レジスト材料に関し、さらに詳しく述べると、高解像性、高感度、そして優れたドライエッチング耐性を有する低コストの化学増幅型レジスト材料に関する。本発明は、また、かかる新規なレジスト材料を使用したレジストパターンの形成方法に関する。本発明によるレジスト材料は、その優れた特性のため、半導体集積回路等の半導体装置の製造に有利に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路は集積化が進んでLSIやVLSIが実用化されており、また、これとともに、集積回路の最小パターンはサブミクロン領域に及び、更に微細化する傾向にある。微細パターンの形成には、薄膜を形成した被処理基板上をレジストで被覆し、選択露光を行って所望のパターンの潜像を形成した後に現像してレジストパターンを作り、これをマスクとしてドライエッチングを行い、その後にレジストを除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ技術が必須である。そして、このリソグラフィに使用する回路パターン焼き付けのための露光光源として、g線(波長436nm)、i線(波長365nm)の紫外線光が使用されているが、パターンの微細化に伴い、より波長の短い遠紫外線光、真空紫外光、電子線(EB)、X線などが光源として使用されるようになってきている。特に最近では、エキシマレーザ(波長248nmのKrFレーザ、波

長193nmのArFレーザ)が露光光源として注目されかつ微細パターンの形成に有効であると期待されており、特にKrFレーザはすでに微細パターンの形成に使用されている。なお、本願明細書では、「放射線」なる語を用いた場合、これらのさまざまな光源からの光、すなわち、紫外線、遠紫外線、真空紫外光、電子線、X線、各種レーザ光等を意味するものとする。

【0003】より短波長である遠紫外・真空紫外領域の露光光を用いてサブミクロンパターンを形成するためには、使用するレジスト材料が、優れた透明性と優れたドライエッチング耐性とを有していることが必要である。本発明者らは、脂環族を含有するアクリル系樹脂と酸発生剤とを含む化学増幅型レジストがこうした特性を備えているということを先に明らかにし、特許出願した(例えば特開平4-39665号公報を参照されたい)。また、特開平9-73173号公報では、さらに安定したパターンニングを可能とするために、脱離型環状炭化水素基の導入を提案した。すなわち、この公開特許公報では、脂環式炭化水素基含有部分として酸脱離構造のものを採用して脂環式炭化水素基を除くことにより、現像時のパターンの剥離の低減が可能な化学増幅型レジストが提案されている。さらに、特開平9-90637号公報ではラクトン構造の導入も提案した。すなわち、この公開特許公報では、モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有する酸感応性重合体と酸発生剤とを含む化学増幅型レジスト材料において、その酸感応性重合体の保護基としてラクトン構造を導入することによって、実用可能な感度で、密着性にすぐれた微細なポジティブパターンを形成することが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らがすでに明らかにしている化学増幅型レジスト材料は、上記したように注目すべき多くの効果を奏するものであり、特に、脱離型環状炭化水素基とラクトン構造を併せて有するレジスト材料は、非常に高性能である。しかし、かかるレ

20

30

40

50

ジスト材料は、高コストであることを 1 つの問題点としてかかえている。かかるレジスト材料の調製において、特にラクトン構造を有するモノマーは、合成工程が多岐に及ぶこと、蒸留による精製が困難であるためにカラム精製が必須であることなどの理由により高コストの要因となっている。さらに、ラクトン構造は、それに含まれる酸素原子の比率が高いため、ドライエッチング耐性を損なう要因ともなっている。

【0005】本発明の第 1 の目的は、したがって、上記したような従来の技術の問題点を解決して、脱離型環状炭化水素基とラクトン構造を併せて有するレジスト材料においてそれに由来する多くの特性を損なうことなくラクトン構造の含有割合を低減可能な、高解像性、高感度、そして優れたドライエッチング耐性を同時にもたらしことのできる化学増幅型レジスト材料を提供することにある。

【0006】本発明のもう 1 つの目的は、そのような化学増幅型レジスト材料を使用した、改良されたレジストパターンの形成方法を提供することにある。本発明の上記した目的及びそれ以外の目的は、以下の詳細な説明から容易に理解することができるであろう。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、1 つの面において、脂環式炭化水素を含む保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造を有する第 1 のモノマー単位と、ラクトン構造を有する第 2 のモノマー単位と、前記第 1 のモノマー単位の保護基とは異なる保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有しかつ前記アルカリ可溶性基が酸により脱離して当該共重合体をアルカリ可溶性とならしめる構造を有する第 3 のモノマー単位との共重合により形成されたものであり、その際、前記第 2 のモノマー単位が、当該共重合体の全量を基準にして 10～35 モル%の範囲で含まれる酸感応性 3 成分共重合体、及び放射線露光により酸を発生する酸発生剤を含んでなることを特徴とする化学増幅型レジスト材料を提供する。

【0008】また、本発明は、そのもう 1 つの面において、本発明による化学増幅型レジスト材料を被処理基板上に塗布し、前記被処理基板上のレジスト膜を前記酸発生剤からの酸の発生を惹起し得る放射線に選択的に露光し、そして前記露光工程において形成された潜像を現像すること、を含んでなることを特徴とするレジストパターンの形成方法を提供する。

【0009】本発明による化学増幅型レジスト材料は、上記したように、3 種類の特定のモノマー単位を共重合させることによって形成された酸感応性 3 成分共重合体を基材樹脂として含むとともに、ラクトン構造を有する第 2 のモノマー単位を、当該共重合体の全量を基準にして 10～35 モル%の範囲で含むことを特徴としてお

り、また、かかる特徴は、本発明者らによる次のような研究の成果として導かれたものである。

【0010】本発明者らは、コストの上昇やドライエッチング耐性の低下の問題を解決するために、酸感応性共重合体中に導入されるラクトン構造単位の導入量を低減することを試みた。最初に、脂環式炭化水素構造とラクトン構造とからなる共重合体の形をしたレジスト材料において、ラクトン構造は特に密着性を付与する機能を果たしているがドライエッチング耐性を低下させているという認識から出発して、満足し得る密着性およびドライエッチング耐性を得るのに十分なラクトン構造の導入量はどのレベルにあるのかを判断した。

【0011】まず、脂環式炭化水素構造とラクトン構造とからなる共重合体においてラクトン構造を少なくする、すなわち、脂環構造を増やすことを試みた。しかしながら、脂環構造が 50 モル%を超えるとパターン倒れ等により急激にレジスト性能が劣化することがわかった。このため、約 50 モル%の脂環構造とラクトン構造と第 3 の成分をもつ三元共重合体を用いた。第 3 の成分は、脱離能をもち、さらに保護基部分に酸素原子を含んでいないためラクトン構造よりもドライエッチング耐性が期待できる t -ブチルメタクリレートを用いた。 t -ブチルメタクリレートは一般的に密着性が悪いと認識されているが、前述の理由によりドライエッチング耐性の向上が期待できることに加えて非常に安価であるというメリットも有している。

【0012】こうした 3 成分重合体を使用してレジストパターンの形成を試みた。得られたレジストパターンにおいて、 t -ブチルメタクリレートの導入量と得られる密着性との関係の評価した結果、ラクトン構造単位の導入量が 10 モル%以上であれば、レジスト材料として使用した時に十分な密着性が得られるが、35 モル%より多くなるとドライエッチング耐性が損なわれることが判明した。そこでラクトン構造単位の導入量を許容し得るレベルまで低下させるとともに、第 3 の構造単位、それも安価な構造単位の導入を通じて補完することが有効であるという知見を得、本発明を完成するに至ったものである。

【0013】

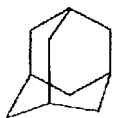
【発明の実施の形態】本発明の実施において、化学増幅型レジスト材料の基材樹脂として用いられる酸感応性 3 成分共重合体は、下記のモノマー単位：脂環式炭化水素基を含む保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有する第 1 のモノマー単位、ラクトン構造を有する第 2 のモノマー単位、及び第 1 のモノマー単位の保護基とは異なる保護基により保護されたアルカリ可溶性基を含有する第 3 のモノマー単位の共重合によって形成されたものである。このような酸感応性 3 成分共重合体において、それと組み合わせ用いられる酸発生剤から露光の結果として酸が発生せしめられると、第 1 及び第 3 のモ

ノマー単位において保護基により保護されていたアルカリ可溶性基が酸により脱離するので、アルカリ可溶性を呈示することができる。アルカリ可溶性となった共重合体は、したがって、引き続くアルカリ現像によって溶解除去せしめられ、所望とするレジストパターンが得られる。

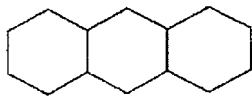
【0014】さらに具体的に説明すると、本発明の実施に有利に使用することのできる酸感応性3成分共重合体は、前記したように、少なくとも第1及び第2のモノマー単位においてアルカリ可溶性基を含有している。アルカリ可溶性基としては、化学増幅型レジストの分野において一般的に使用されているいろいろな基を使用することができるけれども、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、イミド基、フェノール基などであり、とりわけカルボン酸基が好ましい。

【0015】本発明の酸感応性共重合体において、第1のモノマー単位では、上記のようなアルカリ可溶性のカルボン酸基などが特定の脂環式炭化水素を含む保護基によって保護されている。この保護基の脂環式炭化水素 *

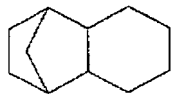
(1)



(3)



(5)



(7)



【0018】なお、上式において、(6)は、ビスクロヘキサンの例である。また、この第1のモノマー単位において、モノマー単位そのものの構造は、この技術分野において一般的ないろいろな構造を採用することができるけれども、通常、(メタ)アクリレート系モノマー単位、すなわち、アクリレート系及びメタアクリレート系モノマー単位、ビニルフェノール系モノマー単位、ビニル安息香酸系モノマー単位、N-置換マレイミド系モノ

*は、化学増幅型レジストの分野で一般的に用いられている脂環式炭化水素基であることができる。適当な脂環式炭化水素基は、その一例を示すと、次のような化合物を骨格とするものである。

【0016】

(1) アダマンタン及びその誘導体

(2) ノルボルナン及びその誘導体

(3) パーヒドロアントラセン及びその誘導体

(4) パーヒドロナフタレン及びその誘導体

10 (5) トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン及びその誘導体

(6) シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、ビスシクロヘキサン及びその誘導体

(7) スピロ〔4,4〕ノナン及びその誘導体

(8) スピロ〔4,5〕デカン及びその誘導体

これらの化合物は、それぞれ、次のような構造式で表される：

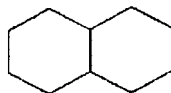
【0017】

【化9】

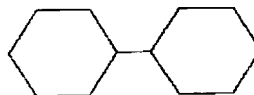
(2)



(4)



(6)



(8)

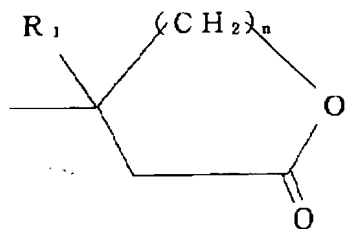


マー単位、スチレン系モノマー単位などを包含し、特に(メタ)アクリレート系モノマー単位が好ましい。

【0019】本発明の酸感応性共重合体において、その第2のモノマー単位にはラクトン構造が含まれることが必須である。ここで、適当なラクトン構造としては、次式(I)又は(II)を挙げることができる。

【0020】

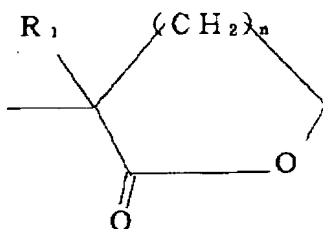
【化10】



(I)

【0021】

* * 【化11】



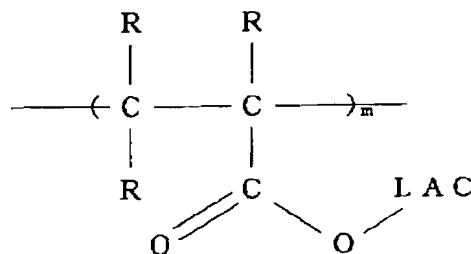
(II)

【0022】上式において、 R_1 は、水素原子を表すかもしくは置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している直鎖又は分岐鎖の炭化水素基、好ましくは例えばメチル基、エチル基、ブチル基等の低級アルキル基を表し、そして n は1～4の整数であるまた、このようなラクトン構造を有する第2のモノマー単位としては、この技術分野において一般的ないろいろな構造を採用することができるけれども、通常、他のモノマー単位と同様に、(メタ)アクリレート系モノマー単位、すなわち、アクリレート系及びメタアクリレート系モノマー単位、ビニルフェノール系モノマー単位、ビニル安息香酸系モノマー単位、N-置換マレイミド系モノマー単位、スチレン系モノマー単位などを包含し、特に(メタ)アクリレート系モノマー単位が好ましい。

【0023】さらに、このようなラクトン構造を有する第2のモノマー単位的具体例としては、以下に列举するものに限定されるわけではないけれども、次のような構造単位が含まれる。なお、式中、 m は、本発明の3成分共重合体中に含まれる当該モノマー単位の含有割合(モル数)を示し、LACは、前記した式(I)及び(I')に同じであり、そして R は任意の置換基を表し、好ましくは、同一もしくは異なっていてよく、水素原子、ハロゲン原子、例えば塩素、臭素等、置換もしくは非置換の、1～4個の炭素原子を有している直鎖又は分岐鎖の炭化水素基、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基等のアルキル基、シアノ基、その他を表す。(メタ)アクリレート

【0024】

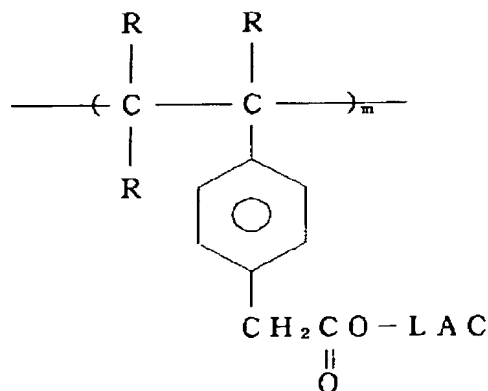
【化12】



【0025】ビニルフェノール

【0026】

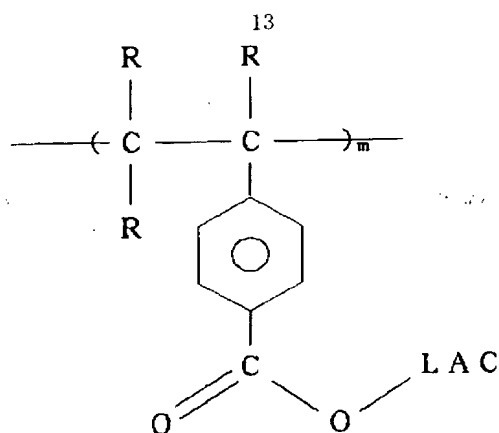
【化13】



【0027】ビニル安息香酸

【0028】

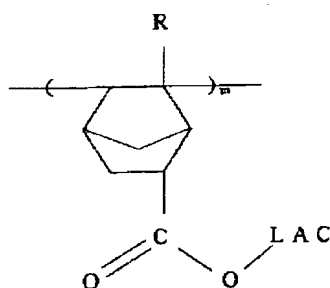
【化14】



【0029】ノルボルネンカルボン酸

【0030】

【化15】



【0031】ラクトン構造を有する第2のモノマー単位は、上記したように、酸感性共重合体において10モル%以上の量で含まれれば、所期の作用、効果を奏することができる。このモノマー単位の含有量の上限は、ドライエッチング耐性の観点から、35モル%以下であることが好ましい。本発明の酸感性共重合体において、その第3のモノマー単位には、第1のモノマー単位の保 30 護基とは異なる保護基により保護されたアルカリ可溶性基が含まれることが必須である。ここで、第3のモノマ*

14

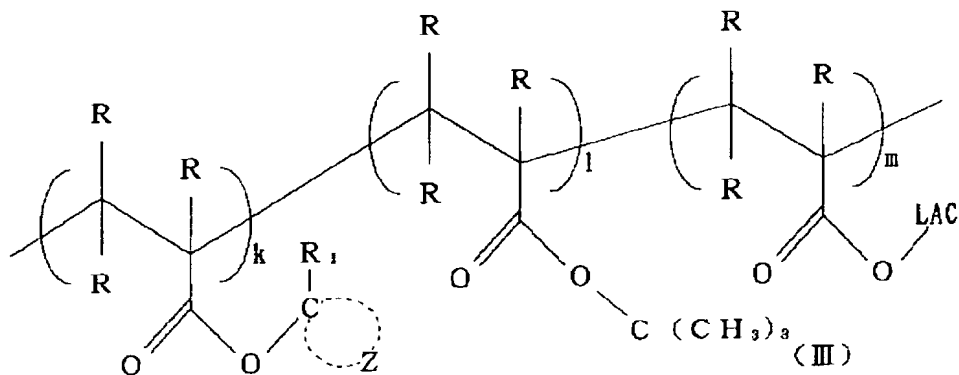
*一単位は、先にも説明したようにラクトン構造単位に代えて低コスト化及びドライエッチング耐性の向上を実現するものであり、それに見合った機能、構造等を有することが必要である。また、この第3のモノマー単位は、酸による脱離能を有し、より低価格のものであるならば、レジスト性能を損なわない限り特に限定されるものではないが、ドライエッチング耐性の面から、保護基中に酸素原子を含まないものあるいは酸素原子の含有量が少ないものが好ましい。したがって、第3のモノマー単位に含まれるべき保護基としては、例えば α -ブチル基、 α -アミル基などがあり、とりわけ α -ブチル基が有利である。このような特定の第3のモノマー単位を酸感性共重合体中に導入することにより、低コスト化と同時に、ドライエッチング耐性の向上も期待できる。

【0032】第3のモノマー単位に含まれるべきアルカリ可溶性基は、特に限定されるものではないけれども、好ましくは、先に説明した第1のモノマー単位の場合と同様、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、イミド基、フェノール基などが好ましく、とりわけカルボン酸基が好ましい。また、モノマー単位そのものの構造は、この技術分野において一般的ないろいろな構造を採用することができるけれども、通常、他のモノマー単位と同様に、(メタ)アクリレート系モノマー単位、すなわち、アクリレート系及びメタアクリレート系モノマー単位、ビニルフェノール系モノマー単位、ビニル安息香酸系モノマー単位、N-置換マレイミド系モノマー単位、スチレン系モノマー単位などを包含し、特に(メタ)アクリレート系モノマー単位が好ましい。

【0033】本発明の酸感性3成分共重合体は、好ましくは、次式(III)により表すことができる。

【0034】

【化16】

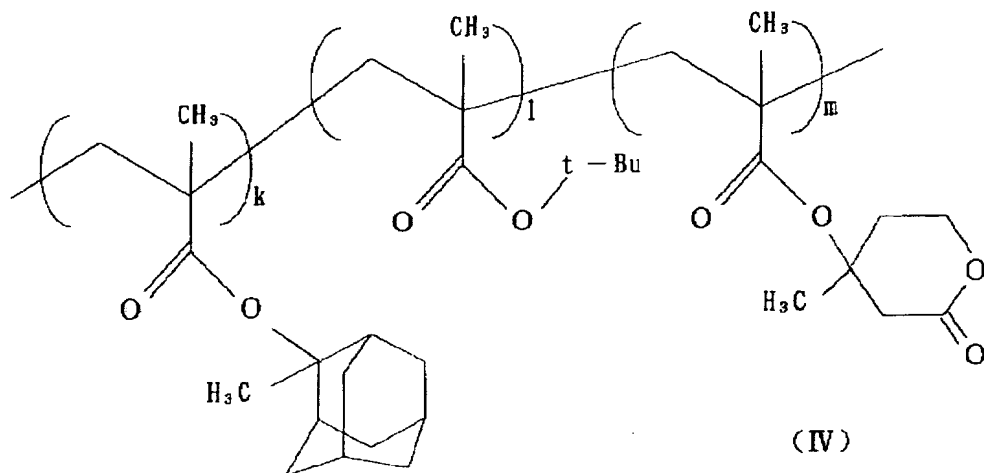


【0035】上式において、R及びLACは前記定義に同じであり、R₁は、置換もしくは非置換の、1~4個の炭素原子を有している直鎖又は分岐鎖の炭化水素基、好ましくは低級アルキル基を表し、Zは、記載の炭素原子とともに先に列挙したような脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表し、そしてk、l及びmは、それぞれ、当該酸感性3成分共重合体を構成す 50

るモノマー単位の数でありかつそれらの比k:l:mは、モル比で表して、45~75:15~40:10~35である。

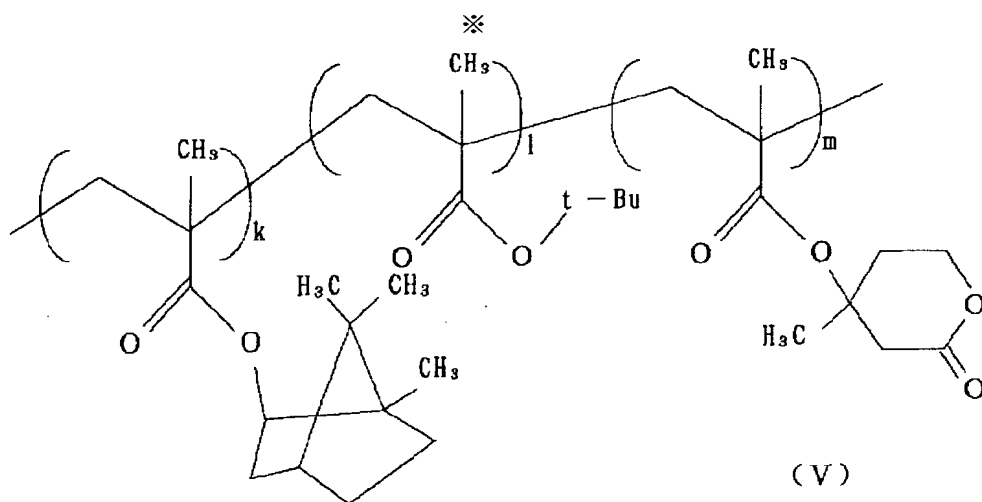
【0036】以上に説明したような構造を有する酸感性3成分共重合体の分子量(重量平均分子量、M_w)は、特に限定されることがなくかつ広い範囲で変更できるというものの、通常、約1000~30000の範囲

にあるのが好ましい。本発明の実施において有利に用いることのできる酸感応性3成分共重合体は、さらに具体的に示すと、以下に列举するものに限定されるわけではないけれども、次のような共重合体を包含する。なお、式中の $t-Bu$ は、 t -ブチル基の略であり、また、 k 、 l 及び m は、それぞれ、前記定義に同じである。2*



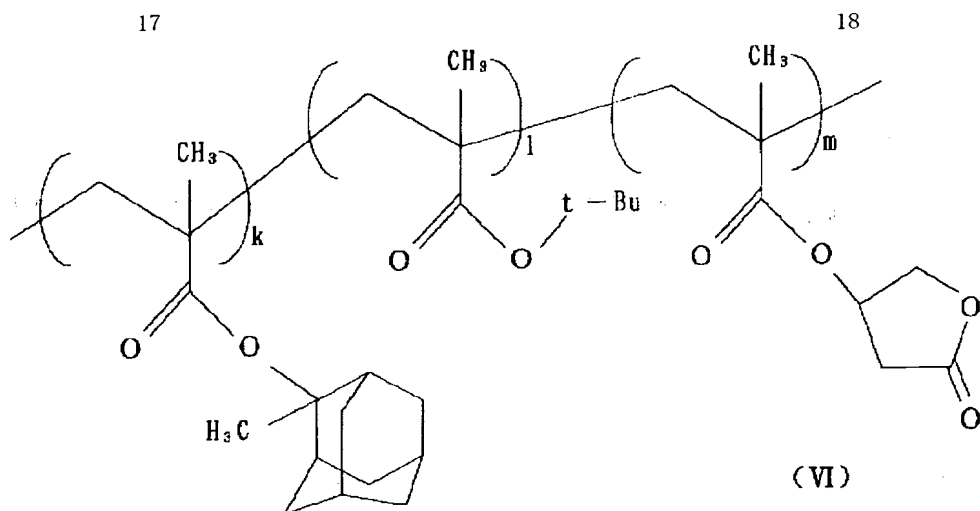
【0038】イソボルニルメタクリレート／ t -ブチルメタクリレート／メバロニックラク톤メタクリレート共重合体：

※【0039】
【化18】



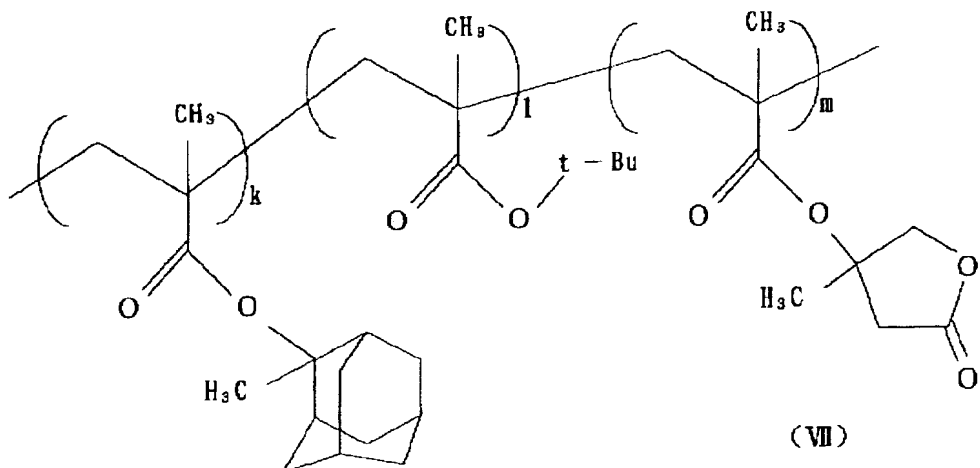
【0040】2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート／ t -ブチルメタクリレート／ γ -ブチロラクトン-3-イルメタクリレート共重合体：

【0041】
【化19】



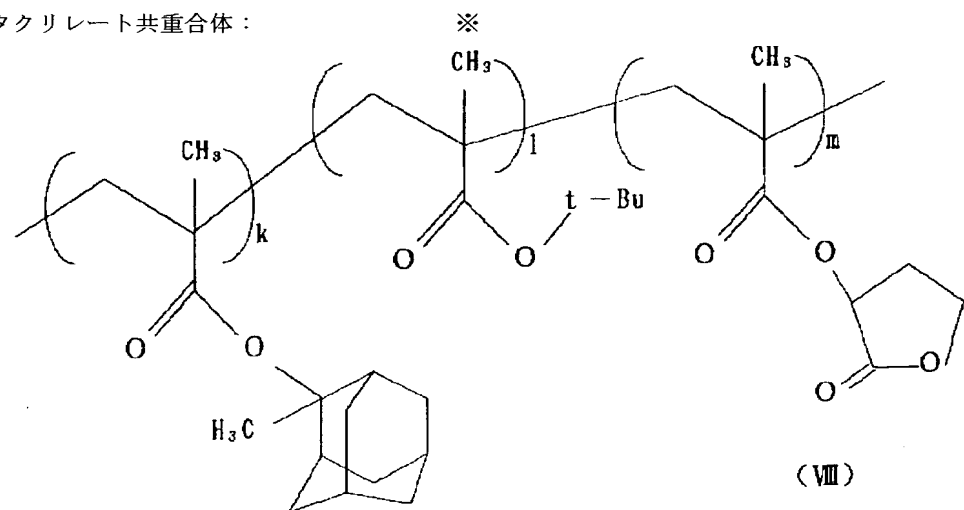
【0042】2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート／t-ブチルメタクリレート／3-メチル-γ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレート共重合体： *

*【0043】
【化20】



【0044】2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート／t-ブチルメタクリレート／γ-ブチロラクトン-2-イルメタクリレート共重合体： *

※【0045】
【化21】

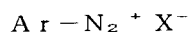


【0046】前記した酸感応性3成分共重合体は、必要に応じて、アルカリ可溶性の重合体又は共重合体、例え

ば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボン酸含有樹脂、その他を追加的に含有していてもよ

い。本発明による化学増幅型レジスト材料において、前記したような酸感応性3成分共重合体は、それと組み合わせて酸発生剤を使用する。本発明で使用する酸発生剤（「光酸発生剤」とも呼ばれる）は、レジストの化学において一般的に用いられている酸発生剤、すなわち、紫外線、遠紫外線、真空紫外線、電子線、X線、レーザー光などの放射線の照射によりプロトン酸を生じる物質であることができる。本発明の実施において適当な酸発生剤は、以下に列挙するものに限定されないけれども、次のようなものを包含する。

(1) 次式により表されるジアゾニウム塩：



（上式において、Arは、置換もしくは非置換の芳香族基、例えばフェニル基など、又は脂環式基を表し、そしてXは、ハロゲン、例えばCl、Br、IあるいはF、BF₄、BF₆、PF₆、AsF₆、SbF₆、CF₃SO₃、ClO₄又は有機スルホン酸アニオンなどを表す）。(2) 次式により表されるヨードニウム塩：

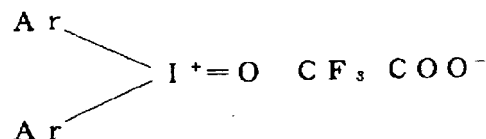
【0047】

【化22】



Ar

又は



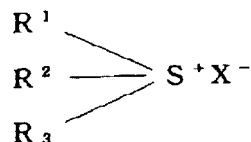
Ar

【0048】（上式において、Ar及びXは、前記定義に同じである）。

(3) 次式により表されるスルホニウム塩：

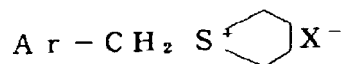
【0049】

【化23】



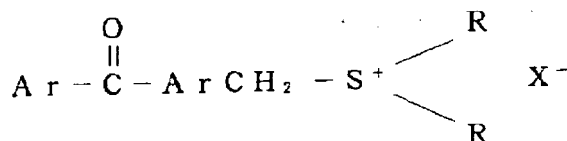
【0050】

【化24】



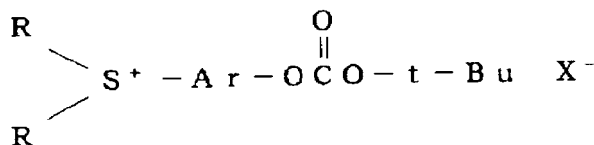
【0051】

【化25】



10 【0052】

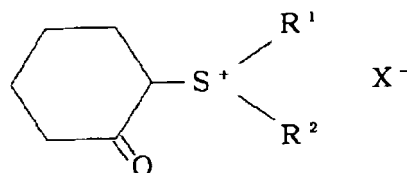
【化26】



【0053】

【化27】

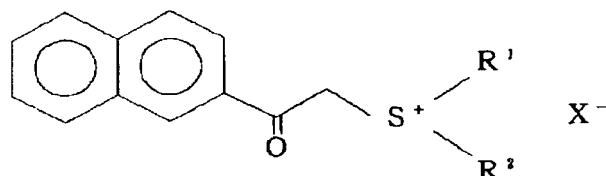
20



【0054】

【化28】

30

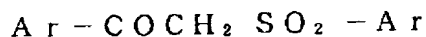


【0055】（上式において、R、Ar及びXは、それぞれ、前記定義に同じであり、そしてR¹、R²及びR³は、同一もしくは異なっているとしてもよく、それぞれ、水素原子を表すかもしくは任意の置換基、例えばハロゲン原子、アルキル基、アリール基などを表し、例えば、Rはメチル基などであり、R¹、R²及びR³はフェニル基などである）。

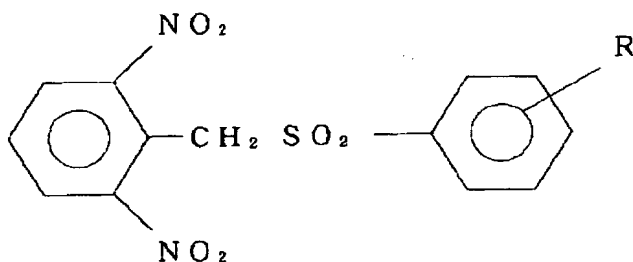
40 (4) 次式により表されるスルホン酸エステル：

【0056】

【化29】



又は

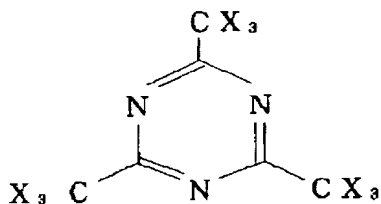


【0057】（上式において、Ar及びRは、前記定義に同じである）。

（5）次式により表されるオキサアゾール誘導体：

【0058】

【化30】

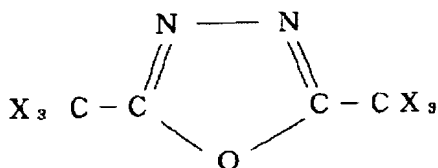


【0059】（上式において、Xは前記定義に同じであり、但し、 $-\text{CX}_3$ 基の1つは置換もしくは非置換のアリール基又はアルケニル基であってもよい）。

（6）次式により表されるs-トリアジン誘導体：

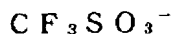
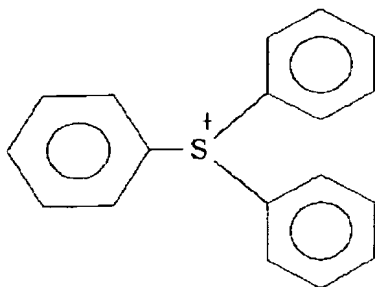
【0060】

【化31】



【0061】（上式において、Xは前記定義に同じであり、但し、 $-\text{CX}_3$ 基の1つは置換もしくは非置換のアリール基又はアルケニル基であってもよい）。

（7）次式により表されるジスルホン誘導体：



【0065】トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート：

【0066】

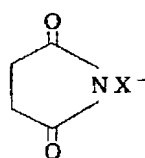


（上式において、Arは前記定義に同じである）。

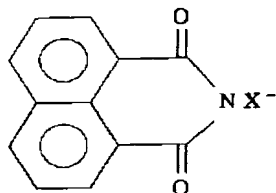
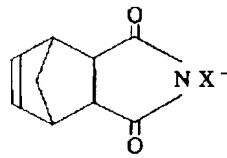
（8）次式により表されるイミド化合物：

【0062】

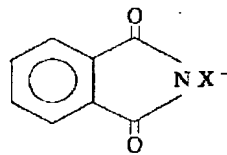
【化32】



20



又は



30

【0063】（上式において、Xは前記定義に同じである）。

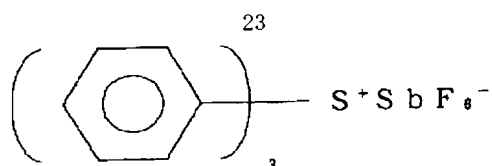
（9）その他、例えばオキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなど。

これらの酸発生剤は、さらに具体的にいくつかの例を示すと、次のような化合物である。トリフェニルスルホニウムトリフレート：

【0064】

【化33】

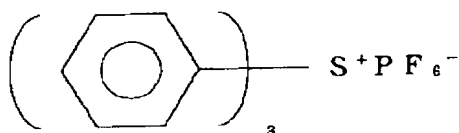
【化34】



【0067】トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート：

【0068】

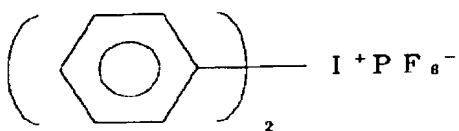
【化35】



【0069】ジフェニルアイオードヘキサフルオロホスフェート：

【0070】

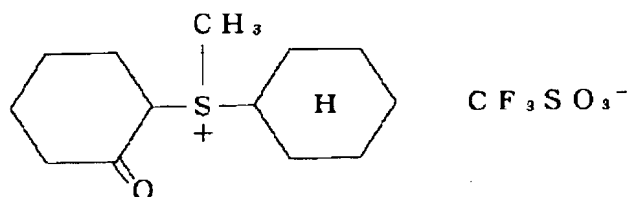
【化36】



【0071】ベンゾイントリレート：

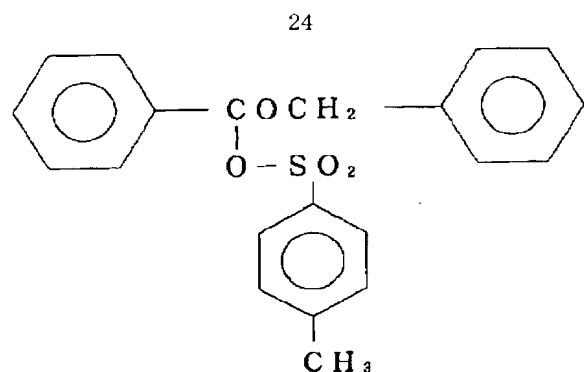
【0072】

【化37】



【0077】本発明を実施するに当って、上記したような酸感応性3成分共重合体と酸発生剤とを出発物質として使用して化学増幅型レジスト材料を調製する。かかるレジスト材料の調製は、一般的に用いられている重合法を使用して得られた3成分共重合体を用いて、調製することができる。例えば、レジストを構成する酸感応性3成分共重合体を形成するための選ばれた単量体を適当な重合開始剤の存在において重合せしめる。得られた共重合体に酸発生剤を添加し、さらに塗膜用の分散媒である有機溶剤、例えば乳酸エチルなどを添加して溶解し、レジスト溶液とすることができる。ここで、使用する重合条件及び重合開始剤は、常用されている広い範囲のものの中から任意に選択して使用することができる。例えば、最も工業的なラジカル重合で重合体を得ようとする場合は、適当な重合開始剤の一例として、次のようなものを挙げる事ができる。AIBN (N, N'-アゾビスイソブチロニトリル)：

【0078】

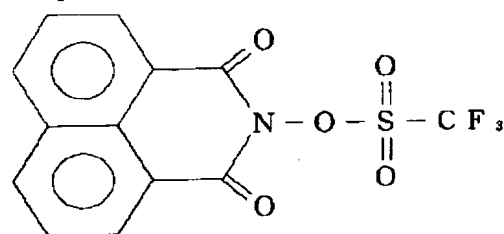


10

【0073】ナフチルイミジルトリプレート：

【0074】

【化38】



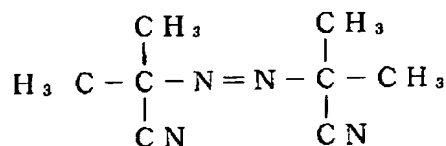
20

【0075】シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) -スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート：

【0076】

【化39】

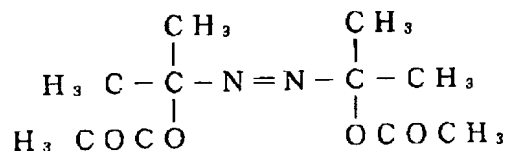
【化40】



40 【0079】MAIB (ジメチル-2, 2-アゾイソブチレート)：

【0080】

【化41】



50 【0081】化学増幅型レジスト材料の調製において、酸感応性3成分共重合体に添加する酸発生剤の量は、広い範囲にわたって変更することができ、一般には約1～

30 重量%の範囲、好ましくは約1～15重量%の範囲である。また、このようなレジストの溶液の調製に用いる溶媒は、レジストの種類、塗布条件、その他のファクタに応じていろいろに変更し得るというものの、好ましくは、例えば乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、エチルピルベート、シクロヘキサノンなどの有機溶媒である。特に、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、エチルピルベートなどを使用すると、よりコントラストの高いレジストパターンを得ることができる。必要に応じて、補助溶媒を添加してもよい。また、レジスト溶液塗布後のストリーションを防止するため、界面活性剤を添加することも有効である。適当な界面活性剤として、例えば、信越化学工業社製のKP-341（商品名）等を挙げることができる。さらにまた、必要に応じて、酸のクエンチャーである置換アミン系化合物やニトリル化合物、N-メチルピロリドン等の弱塩基性化合物を添加してもよい。

【0082】本発明はまた、上記したような本発明の化学増幅型レジスト材料を被処理基板上に塗布してレジスト膜を形成し、被処理基板上に形成されたレジスト膜を該レジスト膜中に含まれる酸発生剤からの酸の発生を惹起し得る放射線に選択的に露光し、そして前記露光工程において形成された潜像を現像すること、を含んでなることを特徴とするレジストパターンの形成方法にある。

【0083】本発明によるレジストパターンの形成方法では、露光工程と現像工程の間、露光後のレジスト膜を高められた温度で加熱すること、すなわち、以下に説明するところの露光後ベーク（PEB、単に「ポストベーク」と呼ぶこともある）を行うこと、が必須である。本発明によるレジストパターンの形成は、化学増幅型レジスト材料で一般的な手法を使用して実施することができるというものの、好ましくは、次のようにして実施することができる。

【0084】最初に、上記のようにして調製した化学増幅型レジスト材料の溶液を被処理基板上に塗布する。ここで使用する被処理基板は、半導体装置及びその他の装置において通常用いられているいかなる基板であってもよく、具体的には、シリコン基板等の半導体基板やガラス基板、基板上に形成された各種の層膜、例えば酸化膜、ポリシリコン層、窒化膜、アルミニウム配線などをあげることができる。これらの基板は、すでに回路が作りこまれていても、あるいは作りこまれていなくてもよい。これらの基板は、場合によっては、レジストとの密着性を向上させるために、例えばヘキサメチルジシラザン（HMDS）などのような密着促進剤で前処理しておくことが好ましい。

【0085】レジスト溶液の塗布は、スピンコート、ディップコート、ローラコートなどのような常用の塗布装置を使用して行うことができる。好ましくは、スピン

ータを使用してレジスト溶液を被処理基板上に滴下することができる。形成されるレジスト膜の膜厚は、得られるレジストパターンの用途などのファクターに応じて広く変更し得るというものの、通常約0.3～2.0μmの範囲である。

【0086】次いで、好ましくは、放射線を選択的に露光する前に、上記工程で形成されたレジスト膜を約40～170℃、好ましくは約60～120℃の温度で約60～180秒間にわたってプリベークする。このプリベークには、例えばホットプレートのような加熱手段を用いることができる。また、もしもレジスト膜の上にさらにカバーコートを実施するような場合には、例えば、オレフィン樹脂の溶液をスピンコート法によりレジスト膜上に塗布した後、その樹脂塗膜を所定の温度でベークを行うことによってカバーコートとすることができる。

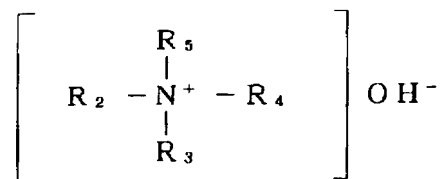
【0087】レジスト膜の形成及びプリベーク後、そのレジスト膜を常用の露光装置で、レチクルを介して放射線に選択露光する。適当な露光装置は、市販の紫外線（遠紫外線・真空紫外線）露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、エキシマステッパ、その他である。露光条件は、その都度、適当な条件を選択することができる。この選択露光の結果、レジスト膜に含まれる酸発生剤から酸が発生せしめられ、最終的にはレチクル上の回路パターンが焼き付けられる。

【0088】次いで、露光後のレジスト膜を直ちに露光後ベーク（PEB）することによって、酸を触媒とした保護基の脱離反応を生じさせる。この露光後ベークは、先のプリベークと同様にして行うことができる。例えば、ベーク温度は約60からレジストの基材樹脂の分解温度までの温度、好ましくは約90～150℃である。なお、カバーコートを使用した場合には、この露光後ベークの後であって現像の前、所定の剥離液でカバーコートを剥離除去する。

【0089】露光後ベークを完了した後、露光後のレジスト膜を常法に従って液体現像する。ここで使用する現像液は、この技術分野で一般的に用いられている現像液の中から、適当なものを任意に選択することができる。とりわけ好ましい現像液は、現像剤としての、次式のアンモニウム化合物：

【0090】

【化42】

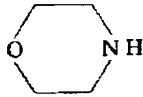


【0091】（式中、R₂、R₃、R₄及びR₅は、それぞれ、同一もしくは異なってもよく、1～6個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル基を表す）、次

式のもルフォリン化合物：

【0092】

【化43】



【0093】又はその混合物の水溶液又はアルコール溶液を含む現像液である。現像剤としてのアンモニウム化合物の好ましい例は、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、テトラメチルアンモニウムハイドロキシド (TMAH)、テトラエチルアンモニウムハイドロキシド (TEAH)、テトラプロピルアンモニウムハイドロキシド (TPAH)、テトラブチルアンモニウムハイドロキシド (TBAH)、などを包含する。

【0094】これらの現像剤を水に溶解するかもしくは、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールに溶解して現像液となす。溶解する現像剤の濃度は、広く変更することができるけれども、一般的に約0.1～15重量%の範囲、好ましくは約0.1～10重量%の範囲である。通常、TMAHの2.38重量%水溶液を現像液として使用する。現像時間は、これも特に限定されるわけではないけれども、一般的に約10秒～20分間の範囲、好ましくは30秒～5分間の範囲である。現像の結果、レジスト膜の露光域が溶解除去せしめられて、所望とするレジストパターンを得ることができる。最後に、得られたレジストパターンも常法に従って純水でリンスし、そして乾燥する。

【0095】

【実施例】次いで、本発明をそのいくつかの実施例を参照して説明する。なお、下記の実施例はほんの一例であって、これによって本発明が限定されるものではないことを理解されたい。

例1

組成比を異にする2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート／*t*-ブチルメタクリレート／メバロニックラクトンメタクリレート共重合体 (2MA dMA-*t*BuMA-MLMA) の調製：最初に、本発明の範囲に属す*

第1表

共重合体 番号	仕込み比 2MA dMA/ <i>t</i> BuMA/MLMA	組成比	重量平均分子量 Mw	分散度 Mw/Mn
1 (比較)	50:45:5	51:43:6	6800	1.79
2	50:40:10	54:36:10	7700	1.80
3	50:30:20	54:28:18	9000	1.82
4	50:20:30	54:19:27	9400	1.92
5	50:10:40	53:12:35	10200	1.97
6 (比較)	50:0:50	49:0:51	14700	2.03

なお、上記した表において、仕込み比と組成比の間に若干の差異があるけれども、これは測定誤差の範囲として許容することができる。

例2

* 2MA dMA-*t*BuMA-MLMA共重合体 (共重合体3) を次のような手順で調製した。

【0096】ナス型フラスコで、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート (2MA dMA)、*t*-ブチルメタクリレート (*t*BuMA) 及びメバロニックラクトンメタクリレート (MLMA) を50:30:20のモル比で仕込み、1,4-ジオキサン (3モル/L溶液) とした。得られた1,4-ジオキサン溶液に重合開始剤であるAIBN (N, N'-アゾイソブチロニトリル) を15モル% (単量体の全量に対して) の量で添加した。80℃に温度制御された油浴中に反応容器を浸漬し、約8時間にわたって反応させた。反応の完了後、反応系を室温に戻してから、大量のメタノール中に投入して重合物を沈殿させた。沈殿の乾燥後、重合物をテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、その溶液を再度大量のメタノール中に投入した。再び生成した沈殿を濾別し、乾燥した。同様の操作を2回繰り返したところ、収率60%で樹脂状物が得られた。この樹脂状物を¹H-NMRで分析したところ、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート／*t*-ブチルメタクリレート／メバロニックラクトンメタクリレート共重合体 (組成比54:28:18) [共重合体3] であることが確認された。さらに、この共重合体の分子量をGPCで測定したところ、重量平均分子量 (Mw) が9000、そして分散度 (Mw/Mn) が1.82であった。

【0097】次いで、同じく本発明の範囲に属する2MA dMA-*t*BuMA-MLMA共重合体 (共重合体2、4及び5) を調製するため、下記の第1表に記載のように仕込み比を変更した違いを除いて上記の手法を繰り返した。得られた共重合体2、4及び5の物性を下記の第1表に記載する。さらに、本発明の共重合体と比較するため、本発明の範囲外の組成比を有する共重合体1及び共重合体6 (2成分共重合体) を上記と同様な手法に従って調製した。得られた共重合体1及び6の物性を下記の第1表に記載する。

【0098】

レジストパターンの形成及び評価：前記例1において調製した共重合体2～5をポリエチレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA) に溶解して14重量%

フェニルスルホニウムトリフレート (TPSSO₃CF₃) を共重合体の2重量%の量で添加し、樹脂分が14重量%になるように乳酸エチルに溶解した。得られたレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) で前処理して密着性を強化したシリコン基板上にスピコートし、120℃のホットプレート上で60秒間プリベークした。膜厚0.4μmのレジスト膜が得られた。

【0099】次いで、得られたレジスト膜の上にポリオレフィン樹脂をコーティングして保護膜を形成した後、をArFエキシマレーザ露光装置 (ニコン社製、NA=0.55) で、IC回路のパターンを描画したレチクルを通して波長193nmのArFレーザ光に選択露光した。露光の完了後直ちに、レジスト膜を120℃のホットプレート上で60秒間露光後ベーク (PEB) した。保護膜を剥離した後、レジスト膜を2.38重量%のテトラメチルアンモニウムハイドロキシド (TMAH) 水溶液からなる現像液、東京応化製のNMD-3、で60秒間現像し、さらに純水で30秒間リンスした。

【0100】それぞれの例において露光に用いたレーザ光パターンに相当する所望のレジストパターンが0.18μmのL&S (ライン・アンド・スペース) の解像度で得られた。なお、この時の露光量は、5~50mJ/cm²であった。

ドライエッチング耐性の評価：レジストパターンのドライエッチング耐性を膜減り量から評価した。上記と同様にして膜厚1.0μmのレジスト膜を形成した後、基板を平行平板型リアクティブイオンエッチャーに収容し、エッチングガスCF₄、100sccm、200W及び0.02トルの条件下で5分間にわたってエッチングした。それぞれのレジスト膜の膜減り量は、従来のノボラックレジストの膜減り量を1とした時、1.1であり、ドライエッチング耐性に優れていることを示した。

比較例1

前記例2に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、比較のため、基材樹脂として共重合体1 (組成比51:43:6) を使用した。本例の場合、レジストパターンの剥離がひどく、最小パターンサイズは0.30μmL&Sであった。

【0101】ドライエッチング耐性に関しては、レジスト膜の膜減り量が1.1 (従来のノボラックレジストの膜減り量を1とした時) であり、前記例2の場合と同様であった。

比較例2

前記例2に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、比較のため、基材樹脂として共重合体6 (組成比49:0:51) を使用した。本例の場合、レジストパターンの密着力は良好であり、最小パターンサイズは0.20μmL&Sであった。

【0102】ドライエッチング耐性に関しては、レジスト膜の膜減り量が1.2 (従来のノボラックレジストの

膜減り量を1とした時) であり、前記例2の場合に比較してドライエッチング耐性に劣ることが明らかとなった。

例3

前記例2に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、基材樹脂として、2MA dMA-tBuMA-MLMA共重合体に代えてイソボニルメタクリレート/t-ブチルメタクリレート/メバロニックラクトンメタクリレート共重合体 (IBMA-tBuMA-MLMA、組成比51:28:21、前記例1と同様にして調製) を同量で使用した。前記例2の場合と同様な解像性及びドライエッチング耐性が得られた。最小パターンサイズは0.19μmL&Sであった。

例4

前記例2に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、基材樹脂として、2MA dMA-tBuMA-MLMA共重合体に代えて2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート/t-ブチルメタクリレート/γ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレート共重合体 (2MA dMA-tBuMA-HGBMA、組成比50:20:30、前記例1と同様にして調製) を同量で使用した。前記例2の場合と同様な解像性及びドライエッチング耐性が得られ、パターンの密着性も良好であった。最小パターンサイズは、PEB温度120℃の時、0.18μmL&Sであった。

例5

前記例4に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、基材樹脂として、2MA dMA-tBuMA-HGBMA共重合体に代えて2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート/t-ブチルメタクリレート/3-メチル-γ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレート共重合体 (2MA dMA-tBuMA-MBLMA、組成比50:20:30、前記例1と同様にして調製) を同量で使用した。前記例4の場合と同様な満足し得る結果が得られた。

例6

前記例4に記載の手法を繰り返した。しかし、本例では、基材樹脂として、2MA dMA-tBuMA-HGBMA共重合体に代えて2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート/t-ブチルメタクリレート/γ-ブチロラクトン-2-イルメタクリレート共重合体 (2MA dMA-tBuMA-GBLMA、組成比50:20:30、前記例1と同様にして調製) を同量で使用した。前記例4の場合と同様な解像性及びドライエッチング耐性が得られ、パターンの密着性も良好であった。最小パターンサイズは、PEB温度120℃の時、0.22μmL&Sであった。

【0103】

【発明の効果】本発明によれば、化学増幅型レジスト材料の酸感応性重合体として上記したような特定の構造単

位を所定の割合で含むものを使用することにより、化学増幅型レジストに本来具わっている高解像性、高感度、そして優れたドライエッチング耐性に加えて、ドライエ

ッチング耐性を向上させるとともに、コストの低減を図ることができる。